BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS

DES

ÆTHYLENPHENYLHYDRAZINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

LANDESUNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

MAX HISCHMANN

AUS PFORZHEIM.

BASEL, 1898

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS

DES

ÆTHYLENPHENYLHYDRAZINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

LANDESUNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

MAX HISCHMANN

AUS PFORZHEIM.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

BASEL, 1898

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

SEINEN LIEBEN ELTERN

AUS DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0043

Einleitung.

Von den Derivaten des Hydrazins oder Diamids $H_2N—NH_2$ ist hauptsächlich der von *E. Fischer* erhaltene Repraesentant der aromatischen Reihe, das Phenylhydrazin Gegenstand eingehenden Studiums geworden.

Das Verdienst, die erste primäre, aromatische Hydrazinverbindung dargestellt zu haben, gebührt *Strecker* und *Römer*. Durch Behandeln von Diazobenzolnitrat mit schwefligsaurem Kalium erhielten sie das farblose Kaliumsalz einer Säure, die sich von der Klasse der Diazoverbindungen durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschied, und Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze reduzierte, ferner durch Kochen mit Salpetersäure allen Schwefel in Form von Schwefelsäure abspaltete. Sie stellten für das Kaliumsalz folgende Formeln auf:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH\cdot SO_3K \\ \quad\quad\| \\ \quad\quad NH \end{array} \qquad \text{und}$$

$$C_6H_5NH\cdot NH\cdot SO_3K$$

Eine hiervon verschiedene Reaktion trat ein bei gleicher Behandlung der Diazobenzolsulfosäure mit schwefligsaurem Kalium. Es entstand das Kaliumsalz einer Säure, das wegen seiner leichten Löslichkeit nicht isoliert werden konnte.

Beim Eindampfen mit Salzsäure schied sich jedoch die freie Säure aus, für welche die rationelle Formel aufgestellt wurde:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} SO_3H \\ N_2H_3 \end{matrix}$$

Es war dies die der Sulfanilsäure entsprechende Hydrazinverbindung, die *E. Fischer* der die unvollständige Untersuchung *Streckers* und *Römers* ergänzte, als Hydrazinbenzolsulfosäure bezeichnete.

*Fischer**) zeigte nun, dass aus dem Diazobenzolnitrat je nach den Bedingungen eine Säure von der Klasse der Diazoverbindungen, oder der Hydrazine entsteht.

Aus Diazobenzolnitrat entsteht durch eine schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kalium das Kaliumsalz der Diazobenzolsulfosäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2 \cdot NO_3 + K_2SO_3 = C_6H_5N_2 \cdot SO_3K + KNO_3$$

Bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Kalium entstand dagegen das von *Strecker* und *Römer* beschriebene Salz, welches ein Reduktionsprodukt des ersten ist und daraus durch Addition von zwei Wasserstoffatomen entsteht:

$$C_6H_5N_2 \cdot SO_3K + H_2 = C_6H_5N_2H_3 \cdot SO_3K$$

Fischer nannte dasselbe phenylhydrazinsulfosaures Kalium. Dasselbe zeigt die *Liebermann*'sche Reaktion nicht, reduziert Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze und geht durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd wieder in das erste Salz über. Aus diesem phenylhydrazinsulfosaurem Kalium erhielt nun *E. Fischer* beim Kochen mit Salzsäure nicht die freie Sulfosäure, sondern unter Abspaltung der schwefelhaltigen Gruppe als Schwefelsäure das Hydrochlorat des Phenylhydrazins nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_2 \cdot SO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl + KHSO_4$$

Die freie Base entsteht daraus durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Natronlauge.

Eine zweite Bildungsweise des Phenylhydrazins ist die aus Diazoamidobenzol durch Reduktion mittelst Zinkstaub und Essigsäure in kalter alkoholischer Lösung, wobei dasselbe glatt in Anilin und Phenylhydrazin zerfällt.

---

*) Ann. d. Chem. 190, 67 u. ff.

$$C_6H_5N = N \cdot NHC_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5N_2H_3 + C_6H_5 \cdot NH_2$$

Die Umwandlung geht dabei ohne Bildung von Zwischenprodukten vor sich.

V. Meyer zeigte später, dass sich auch das Diazobenzolchlorid durch Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu Phenylhydrazin reduzieren lässt.

Das Phenylhydrazin ist eine einsäurige Base, deren Konstitution von *E. Fischer* festgestellt wurde. Der einzige Anhaltspunkt dafür war die Darstellung aus dem Diazobenzol durch Reduktion. Ueber die Konstitution des letzteren herrschten verschiedene Ansichten. *Kekulé* stellte für das Diazobenzolnitrat folgende Formel auf:

$$C_6H_5N = N \cdot NO_3,$$

während *Strecker* die Konstitution folgendermassen annahm:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - NO_3,$$

eine Formel, die neuerdings von *Hantzsch* wieder hervorgehoben ist.

Bei Annahme der *Kekulé*'schen Formel ergiebt sich die des Phenylhydrazins zu $C_6H_5NH \cdot NH_2$, bei der Annahme der *Strecker*'schen Formel zu

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH_2 \\ \quad || \\ \quad NH \end{array}$$

Fischer gab der ersten Formel den Vorzug nach Gewinnung der sekundären Hydrazine, deren Konstitution aus ihrer Synthese gefolgert werden kann, und entschied sich definitiv für dieselbe, als er durch direkte Anlagerung von C_2H_5Br an das Aethylphenylhydrazin eine Ammoniumverbindung von der Formel

$$C_6H_5N_2H_2 \cdot (C_2H_5) \cdot C_2H_5Br$$

erhielt, welche er durch Behandeln von Aethylphenylhydrazin mit Bromaethyl dargestellt hatte. Er schreibt darüber:

„Da das Aethylphenylhydrazin aus Aethylanilin durch Einführung der NH_2-Gruppe an Stelle des letzten Ammoniakwasserstoffes entsteht, und mithin unzweifelhaft die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2$$

hat, so muss in der Ammoniumverbindung dieselbe Atomgruppe angenommen werden, und es folgt daraus weiter für das Phenylhydrazin, wenn man von der ganz willkürlichen Annahme molekularer Umlagerung absieht, unzweideutig, dass es ebenfalls die Gruppe $= N - NH_2$ enthält, woraus sich die Formel

$$C_6H_5NH - NH_2$$

von selbst ergiebt.“

Bei den meisten Reaktionen ist es nun die Amidgruppe, die zur Geltung kommt. So bei der Bildung von Salzen mit Mineralsäuren, bei der Bildung von Harnstoff- und Fettsäurenabkömmlingen des Phenylhydrazins. Ersetzt man den Wasserstoff der Imidgruppe durch Alkyl, so entstehen daraus die unsymmetrischen, zweifach substituierten Derivate des Hydrazins, die α-Alkylphenylhydrazine. In denselben ist die Amidgruppe unverändert geblieben, so dass sie dieselben Reaktionen zeigen, wie das Phenylhydrazin, soweit dabei die Amidgruppe in Betracht kommt.

Die Alkylphenylhydrazine sind von *E. Fischer* durch Reduktion der Nitrosamine mittelst Zinkstaub und Eisessig erhalten worden, eine Reaktion von allgemeiner Anwendung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2$$

Sehr leicht und bequem lassen sie sich synthetisch darstellen durch Einwirkung von Alkylbromiden auf das von *Michaelis* aufgefundene α-Phenylhydrazinnatrium*).

*) Ann. d. Chem. 252, 266.

Dasselbe entsteht durch Auflösen von metallischem Natrium in heissem Phenylhydrazin bei einer Temperatur von 130—140° C. nach folgender Formel:

$$3C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2Na = 2C_6H_5N \cdot Na - NH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$$

Das bei der Reaktion gebildete Anilin lässt sich von dem festen Phenylhydrazinnatrium durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen. Das Phenylhydrazinnatrium ist ein sehr reaktionsfähiger Körper. An der Luft ist es selbstentzündlich, weshalb obige Operationen in einem Wasserstoffstrome ausgeführt werden und bei Reaktionen als luftabschliessende Flüssigkeit wasserfreies Benzol angewendet wird.

Mit den Alkylbromiden vereinigt es sich leicht zu den α-Alkylphenylhydrazinen nach der Formel:

$$C_6H_5N \cdot Na - NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5N(C_2H_5)NH_2 + NaBr$$

Die Reaktion verläuft glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten, so dass die Ausbeute sehr gut ist.

Nach dieser Methode wurden von Philips*) dargestellt:

α-Aethylphenylhydrazin,
α-Isopropylphenylhydrazin,
α-Isobutylphenylhydrazin,
α-Isoamylphenylhydrazin.

Die Rohbasen wurden von Philips durch Behandeln mit concentrierter Salzsäure von anhängendem Phenylhydrazin getrennt, wobei salzsaures α-Alkylphenylhydrazin in Lösung geht und salzsaures Phenylhydrazin sich ausscheidet. Die filtrierte Lösung des ersteren wurde mit Alkali zersetzt, und die freie Base durch Aether extrahiert. Dieselbe war dann noch durch eine geringe Menge Aethylanilin, das bei der Reaktion gebildet wurde verunreinigt, welches bei der Destillation als Vorlauf überging. Völlig rein werden die Basen erhalten, wenn man die Rohbasen in trocknem Chloroform löst und getrocknetes HCl-Gas bis zur Sättigung ein-

*) Ann. d. Chem. 252.

leitet. Das salzsaure Phenylhydrazin und Anilin scheiden sich aus und in Lösung bleibt reines, salzsaures Alkylphenylhydrazin, welches beim Concentrieren der Lösung auskristallisiert. Auf diese Weise wurde von *Robisch* das α-Aethylphenylhydrazin rein dargestellt, ferner noch das α-Normalpropylphenylhydrazin, während *Ilmer* die übrigen von *Philips* schon dargestellten Alkylphenylhydrazine nach letzter Methode reinigte und untersuchte.

Dieselben stellen farblose, hochsiedende Oele dar, die sich an der Luft bräunen und Fehling'sche Lösung erst in der Wärme reduzieren. Ihre Derivate sind eingehend studiert worden. Dieselben werden analog dargestellt, wie diejenigen des Phenylhydrazins. Wie dieses sind die α-Alkylphenylhydrazine einsäurige Basen, welche sich mit Säureanhydriden, mit Aldehyden und Ketonen vereinigen. So entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylphenylhydrazin das Acetylaethylphenylhydrazin:

$$C_6H_5N(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3,$$

mit Benzaldehyd das Benzylidenaethylphenylhydrazin

$$C_6H_5N(C_2H_5)\cdot N=CHC_6H_5.$$

Mit Bromaethyl behandelt entsteht eine Azoniumverbindung unter Anlagerung desselben an den Stickstoff der Imidgruppe, nämlich das Diaethylphenylazoniumbromid $C_6H_5N(C_2H_5)_2Br\cdot NH_2$, das durch Schütteln mit wässrigem Silberoxyd in die zugehörige freie Base übergeht, die jedoch nicht isoliert werden kann.

Auch Harnstoffabkömmlinge sind dargestellt worden, z. B. das Diphenylaethylsulfosemicarbazid

$$C_6H_5N(C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

aus Aethylphenylhydrazin und Phenylsenföl.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob Natrium oder Kalium weiter auf die alkylierten Phenylhydrazine einwirken würde, unter Bildung von Natrium- oder Kaliumverbindungen, in denen ein oder beide Wasserstoffatome

des Amids durch Metall ersetzt sind, analog wie beim Phenylhydrazin.

Durch Einwirkung von Alkylbromiden würden sich auf diese Weise drei- oder vierfach substituierte Hydrazine erhalten lassen. Es zeigte sich jedoch, dass Natrium auf das Aethylphenylhydrazin unter Bildung eines Gemisches von unbekannten, leicht veränderlichen Basen einwirkt, die nicht vollständig isoliert werden konnten.

Kalium führt dasselbe dagegen in Kaliumphenylhydrazin über. Wahrscheinlich wird die Aethylgruppe unter Ersatz durch Kalium abgespalten und vereinigt sich zu Butan, welches entweicht und angezündet verbrennt. Kalium zeigt also die bemerkenswerte Eigenschaft, die sekundären unsymmetrischen Hydrazine in primäre zurückzuverwandeln.

Die Untersuchungen von *Michaelis* und *Claessen**) zeigten, dass bei Verwendung von Bromiden ungesättigter Alkoholradikale die Reaktion auf α-Phenylhydrazinnatrium in derselben Weise verläuft, wie bei Anwendung von Alkylbromiden. So erhielten sie durch Einwirkung von Allylbromid auf α-Phenylhydrazinnatrium das α-Allylphenylhydrazin von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2.$$

Dasselbe entsteht auch nach der allgemeinen Methode von *E. Fischer* durch Reduktion von Allylphenylnitrosamin mittelst Zinkstaub und Eisessig nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH_2$$

Das nach diesen Methoden erhaltene Allylphenylhydrazin ist eine farblose, leicht gelblich werdende, ölige Flüssigkeit, welche nur unter vermindertem Druck destillierbar ist. Sie reduziert Fehling'sche Lösung in der Kälte all-

*) Berichte d. d. chem. Ges. 1889, 2233. 1893, 2174.

mählich, in der Wärme sofort. Mit Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Phenylsenföl vereinigt es sich zu Condensationsprodukten, die denjenigen der α-Alkylphenylhydrazine völlig entsprechen. Charakteristisch ist es von denselben unterschieden durch sein Verhalten bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd. Während die sekundären Alkylphenylhydrazine durch gelbes Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydiert werden, z. B. α-Methylphenylhydrazin zu Dimethyldiphenyltetrazon:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!N\!-\!NH_2+2O=\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!N\cdot N=N\cdot N<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}+2\,H_2O,$$

wirkt Quecksilberoxyd auf α-Allylphenylhydrazin ein unter Bildung eines Oeles, das entweder eine Azoverbindung darstellte von der Formel $C_6H_5N=NC_3H_5$, die durch molekulare Umlagerung entstand, oder aber ein Pyrazolderivat sein konnte. Nach den Untersuchungen Clæssens ist ersteres wahrscheinlich, indem erst eine labile Verbindung

$$\begin{matrix}C_6H_5N\cdot C_3H_5\\\|\\N\end{matrix}$$

entsteht, welche durch Umlagerung in die stabile Azoverbindung $C_6H_5N=NC_3H_5$ übergeht. Das Allylphenyltetrazon entsteht durch Oxydation des α-Allylphenylhydrazins mit wässriger Eisenchloridlösung. Es verpufft beim raschen Erhitzen. Ein Homologes ist das von *Luxemburg* dargestellte α-Allyl-p-Tolylhydrazin

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_3H_5\cdot NH_2,$$

das direkt aus p-Tolylhydrazin und Allylbromid entsteht.

Lässt man auf das Phenylhydrazinnatrium die Bromide der Olefine einwirken, so entstehen die sekundären Dihydrazine. *Burchardt**) verwendete Aethylenbromid, welches nach folgender Formel auf α-Phenylhydrazinnatrium einwirkt:

$$C_2H_4Br_2+2\,C_6H_5NNa\cdot NH_2=C_2H_4N\cdot C_6H_5\cdot NH_2)_2+2NaBr$$

*) Ann. d. Chem. 254, 115.

Es zeigte sich jedoch, dass die Einwirkung nicht so glatt, wie bei den Alkylbromiden vor sich ging, indem infolge einer Nebenreaktion ein Teil des Aethylenbromids vom Phenylhydrazinnatrium zu Vinylbromid umgewandelt wird, wodurch die Ausbeute eine sehr geringe wird:

$$C_2H_4Br_2 + C_6H_5NNa \quad NH_2 = C_6H_5NH \cdot NH_2 + C_2H_3Br + NaBr$$

Die Nebenreaktion lässt sich durch Kühlen mit Eis beschränken, doch niemals ganz vermeiden.

Das Aethylenphenylhydrazin kristallisiert in schönen, schwach gelblich gefärbten Tafeln oder kurzen Säulen. Seine Condensationsprodukte werden ähnlich dargestellt, wie diejenigen der Alkylphenylhydrazine. Es vereinigt sich mit den Anhydriden ein- und zweibasischer Säuren, wobei in letzterem Falle entweder zweibasische Säuren, oder geschlossene Verbindungen entstehen, welch letztere jedoch nicht kristallisieren und wenig charakterisiert sind, was wahrscheinlich mit der Kompliziertheit des heterocyklischen Moleküls zusammenhängt. Z. B. entsteht mit Essigsäureanhydrid das Acetylaethylenphenylhydrazin

$$C_2H_4(NC_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2,$$

mit Bernsteinsäureanhydrid die Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure $C_2H_4(NC_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot COOH)_2$ und das geschlossene Succinylaethylenphenylhydrazin

$$C_2H_4 < \begin{matrix} N(C_6H_5)NH \cdot CO \\ N(C_6H_5)NH \cdot CO \end{matrix} > C_2H_4$$

Phenylsenföl liefert mit Aethylenphenylhydrazin Harnstoffabkömmlinge, und zwar kann dem Charakter des Aethylenphenylhydrazins als Dihydrazin entsprechend entweder ein Monoderivat entstehen, das Aethylentriphenylmonosulfosemicarbazid:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \cdot NH - CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot C_6H_5 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

oder das Biderivat, Aethylentetraphenyldisulfodisemicarbazid: $C_2H_4(N \cdot C_6H_5 \cdot NH - CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Mit Aldehyden, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd vereinigt sich Aethylenphenylhydrazin leicht unter Bildung von Aethylidenaethylenphenylhydrazin $C_2H_4(N \cdot C_6H_5N{=}CHCH_3)_2$ bzw. Benzylidenaethylenphenylhydrazin $C_2H_4(N \cdot C_6H_5N{=}CHC_6H_5)_2$

Ketone, wie Aceton wirken schwieriger ein unter Bildung von Acetonaethylenphenylhydrazin

$$C_2H_4 \begin{cases} N(C_6H_5)\,N = C(CH_3)_2 \\ N(C_6H_5)\,NH_2 \end{cases}$$

Dagegen misslangen Versuche zur Darstellung eines Tetrazons durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd.

Die Untersuchung des Aethylenphenylhydrazins wurde von mir weitergeführt und liegt im experimentellen Teile vor.

Nicht uninteressant schien es, das dem Aethylenphenylhydrazin entsprechende niederste Glied der Alkylenphenylhydrazine darzustellen, und dessen Eigenschaften und Derivate zu untersuchen.

Die Untersuchungen über diese beiden Verbindungen bilden den experimentellen Teil und seien in folgendem mitgeteilt.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Methylenbromid auf α-Phenylhydrazinnatrium.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde erhielt Burchardt durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazinnatrium das erste sekundäre Dihydrazin, das Aethylenphenylhydrazin.

Um nun das entsprechende Methylenphenylhydrazin zu gewinnen, liess ich Methylenbromid auf Phenylhydrazinnatrium einwirken. Das verwendete Methylenbromid stellte ich aus dem käuflichen Methylenjodid durch Einwirkung von Brom nach den Angaben von *Henry* dar:

$$CH_2J_2 + 2Br_2 = CH_2Br_2 + 2BrJ.$$

Zu dem mit Wasser überschichteten Methylenjodid liess ich die berechnete Menge Brom langsam hinzufliessen. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und schied nach kurzer Zeit schwarze Kristalle von Bromjod aus. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit von den Kristallen abgegossen, und so lange mit wässriger Alkalilauge geschüttelt, bis sie farblos geworden war. Sie wurde nun mit Wasser geschüttelt, um anhängende Natronlauge zu entfernen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren ging das so gewonnene Methylenbromid bei 98,5° C. über. Es bildet eine bewegliche, farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit.

Die berechnete Menge des getrockneten, völlig reinen Methylenbromids liess ich im Verlauf einer halben Stunde

zu feingepulvertem, in wasserfreiem Benzol suspendiertem Phenylhydrazinnatrium zufliessen, welches möglichst von Phenylhydrazin und Anilin befreit worden war. Der anfangs gelbe Kolbeninhalt färbte sich dabei dunkelrot. Gleichzeitig geriet das Benzol in lebhaftes Aufsieden, so dass Kühlung mit Eiswasser und Aufsetzen eines Rückflusskühlers auf den Kolben notwendig wurde. Auch durfte die Menge des angewendeten Phenylhydrazinnatriums 50 gr nicht übersteigen, da sonst das Benzol so stürmisch aufsiedete, dass es sich im Rückflusskühler nicht mehr condensierte. Der Kolbeninhalt wurde über Nacht sich selbst überlassen und am nächsten Tage zur Beendigung der Reaktion zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser ausgeschüttelt, um das bei der Reaktion auftretende Bromnatrium zu entfernen. Die Benzollösung, welche braun gefärbt war, wurde dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Es hinterblieb als Rückstand ein dunkelrotes Oel, welches auch beim längeren Stehen in der Kälte keinen festen Körper ausschied. Dasselbe bestand zum grössten Teil aus Phenylhydrazin. Zur Entfernung desselben wurde das Oel öfters mit Wasser ausgeschüttelt, worin das Phenylhydrazin etwas löslich ist. Das zurückbleibende Oel wurde darauf mit organischen Lösungsmitteln behandelt, doch gelang es nicht, daraus einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Es wurde daher versucht, die Verbindung durch ein Condensationsprodukt zu charakterisieren. Am geeignetsten erschien dazu Benzaldehyd oder Essigsäureanhydrid, welche mit Aethylenphenylhydrazin gut kristallisierte Verbindungen geben. Allein auch diese Methode führte nicht zum Ziel, so dass daraus geschlossen werden muss, dass bei der Reaktion kein Methylenphenylhydrazin gebildet wurde, sondern dass hier durch eine ähnliche Nebenreaktion, wie sie bei der Darstellung des Aethylenphenylhydrazins auftritt, ein Teil des Phenylhydrazinnatriums wieder zu Phenylhydrazin umgewandelt wird. Während das Auftreten der letzteren Verbindung leicht nachweisbar war, liessen sich Zersetzungs-

produkte des Methylenbromids nicht genau nachweisen; es wurde nur eine geringe Gasentwickelung beobachtet. Das Gas war brennbar und von eigentümlichem Geruch.

II.

Derivate des Aethylenphenylhydrazins.

Wie schon in der Einleitung angegeben, habe ich das Aethylenphenylhydrazin einer weiteren, eingehenden Untersuchung unterworfen. Das Hydrazin wurde nach der Methode von *Michaelis* und *Burchardt* dargestellt.

Harnstoffabkömmlinge des Aethylenphenylhydrazins.

Aethylentetraphenyldisemicarbazid.

$$C_2H_4 < \begin{matrix} NC_6H_5 \cdot NH - CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NC_6H_5 \cdot NH - CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Aethylenphenylhydrazin vereinigt sich leicht mit Phenylcyanat zu obigem Disemicarbazid.

Zur Darstellung desselben kann man das Aethylenphenylhydrazin direkt mit überschüssigem Phenylcyanat erwärmen, wobei unter Lösung des ersteren ein gelbes, klebriges Oel entsteht, welches beim längeren Stehen, beim Uebergiessen mit Aether sofort fest wird. Besser fügt man zu der ätherischen Lösung des Aethylenphenylhydrazins (1 Mol.) die berechnete Menge Phenylcyanat (2 Mol.) zu und erwärmt schwach. Es scheidet sich dann sofort ein kristallinischer Niederschlag des Semicarbazids aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Derselbe ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in den organischen Lösungsmitteln. Nur in siedendem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich und wird zu seiner Reinigung daraus umkristallisiert. Man erhält daraus das Semicarbazid als rein weisses, kristallinisches Pulver. Es schmilzt bei 207—208° C.

0,0728 gr Substanz lieferten 11 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 765 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,52 %	17,72 %

Dem Charakter des Aethylenphenylhydrazins als Dihydrazin entsprechend war die Bildung von zwei Semicarbaziden zu erwarten, indem das Phenylcyanat entweder nur auf eine NH_2-Gruppe einwirkte, oder auf beide.

So erhielt *Burchardt* durch Einwirkung von Phenylsenföl auf das Aethylenphenylhydrazin in der Kälte ein Monosulfosemicarbazid, in der Wärme und mit überschüssigem Phenylsenföl dagegen ein Disulfosemicarbazid. Letzteres entspricht dem oben erhaltenen Disemicarbazid und ist ein Thioharnstoffabkömmling des Aethylenphenylhydrazins.

Ich erhielt jedoch auch in der Kälte und bei Anwendung gleicher Moleküle der einwirkenden Körper stets nur das Aethylentetraphenyldisemicarbazid, indem das Phenylcyanat zu energisch einwirkt, um ein Monoderivat zu bilden.

Aethylendiphenyldisemicarbazid.

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup N\cdot C_6H_5\cdot NH-CO\cdot NH_2\\ \diagdown N\cdot C_6H_5\cdot NH-CO\cdot NH_2\end{matrix}$$

Diese Verbindung ist das dem Aethylentetraphenyldisemicarbazid entsprechende freie Semicarbazid. Es entsteht nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Semicarbazide durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Aethylenphenylhydrazinsalze.

Zu seiner Darstellung löst man Aethylenphenylhydrazin in verdünnter Salzsäure und entfernt die überschüssige Säure durch Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockene. Das salzsaure Salz wird dann in Wasser gelöst, und auf ein Molekül desselben zwei Moleküle Kaliumcyanat in wässriger Lösung zugegeben, worauf sich sofort ein weisser Niederschlag von Aethylendiphenyldisemicarbazid

abscheidet. Derselbe wird abgesaugt und zur Entfernung von Chlorkalium, das sich bei der Reaktion bildet, mit Wasser nachgewaschen.

Das Semicarbazid ist unlöslich in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Alkohol, in dem es sich noch schwieriger löst, als das Aethylentetraphenyldisemicarbazid. Schmelzpunkt 237,5° C.

0,1263 gr Substanz lieferten 27,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 770 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	25,58 %	25,45 %

Das Aethylendiphenyldisemicarbazid hat basische Eigenschaften und löst sich infolgedessen schon in der Kälte leicht in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure unter Bildung von Salzen. So entsteht durch Auflösen desselben in Eisessig das essigsaure Salz, welches nach dem Abdunsten des Eisessigs in kleinen, harten, weissen Kriställchen vom Schmelzpunkt 237,5° C. auskristallisiert.

0,1133 gr Substanz lieferten 17,8 ccm feuchten Stickstoff von 16° C. und 770 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,75 %	18,56 %

Auffallend ist der genau übereinstimmende Schmelzpunkt des Aethylendiphenyldisemicarbazids mit demjenigen seines essigsauren Salzes. Derselbe lässt sich durch Abspaltung von Essigsäure aus dem unbeständigen Salze erklären, die in der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt. Nachweisbar ist diese Abspaltung indessen nicht, da bei höherer Temperatur das Aethylendiphenyldisemicarbazid zerfällt, wobei der an Carbylamin erinnernde Geruch des sich zersetzenden Aethylenphenylhydrazins auftritt.

Aethylendiphenyldicarbazinsäureaethylester.

$$C_2H_4 \begin{< NC_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ NC_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Wie vorauszusehen war wirken die Chlorkohlensäureester auf das Aethylenphenylhydrazin leicht ein, unter Bildung von Estern der Aethylendiphenylcarbazinsäure.

Die Reaktion verläuft so energisch, dass Monocarbazinsäureester nicht gebildet, sondern gleichzeitig beide NH_2-Gruppen besetzt werden. Bei der Einwirkung treten zwei Moleküle HCl aus, die sich mit Aethylenphenylhydrazin zu salzsaurem Aethylenphenylhydrazin vereinigen:

$$C_2H_4(N \cdot C_6H_5 \cdot NH_2)_2 + 2Cl \cdot COOC_2H_5 = C_2H_4(N \cdot C_6H_5NH \cdot COOC_2H_5)_2 + 2HCl$$

Zur Darstellung des Esters wurde die berechnete Menge Aethylenphenylhydrazin (1 Mol.) in wasserfreiem Aether gelöst, mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureaethylester (1 Mol.) tropfenweise versetzt. Es fällt sofort ein weisser Niederschlag, der abgesaugt wird. Derselbe besteht aus dem gesuchten Ester und salzsaurem Aethylenphenylhydrazin. Zur Entfernung des letzteren wäscht man den Niederschlag mehrmals mit warmem Wasser aus, worauf dasselbe in Lösung geht. Der zurückbleibende Ester wird auf dem Tonteller getrocknet und zu seiner Reinigung aus heissem Alkohol umkristallisiert. Er erscheint daraus beim Erkalten in kleinen, weissen Kristallen, die bei 170—171° C. schmelzen.

Der Ester löst sich in heissem Alkohol und Benzol, ist aber unlöslich in Aether und Petroläther.

0,1419 gr Substanz lieferten 18 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 746 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,51 %	14,44 %

Um den Ester zu verseifen, und dadurch die freie Säure zu gewinnen, wurde der Ester längere Zeit mit wässriger, concentrierter Kalilauge gekocht, allein er ging nicht in Lösung, sondern blieb unverändert darin suspendiert. Eine andere Menge des Esters wurde in alkoholischem Kali ge-

löst und bis zum Sieden des Alkohols erhitzt. Allein nach dem Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser fiel der Ester unverändert wieder aus. Derselbe ist also gegen Verseifung sehr beständig.

Aethylendiphenyldicarbazinsäuremethylester.

Der Methylester wurde in derselben Weise dargestellt und gereinigt, wie der Aethylester, durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Aethylenphenylhydrazin. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim Aethylester. Aus Alkohol kristallisiert er in schönen, glänzenden, weissen Kristallblättchen, die bei 176—177° C. schmelzen.

Aethylendiphenylcarbonylhydrazid.

$$C_2H_4<\begin{matrix}N\cdot C_6H_5\cdot NH\\N\cdot C_6H_5\cdot NH\end{matrix}>CO$$

Das Phosgen, ein zu synthetischen Reaktionen wie die Chlorkohlensäureester vorzüglich geeigneter Körper wirkt auf das Aethylenphenylhydrazin energisch ein, unter Bildung eines heterocyklischen Harnstoffderivates, wobei Salzsäure austritt:

$$C_2H_4<\begin{matrix}N\cdot C_6H_5\cdot NH_2\\N\cdot C_6H_5\cdot NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>CO=C_2H_4<\begin{matrix}N\cdot C_6H_5\cdot NH\\N\cdot C_6H_5\cdot NH\end{matrix}>CO+2HCl$$

Trägt man in eine Lösung von Aethylenphenylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Aether die berechnete Menge Phosgen (1 Mol.), (angewendet wurde eine 20 %ige Lösung desselben in Toluol) tropfenweise ein, so erzeugt jeder einfallende Tropfen desselben einen weissen Niederschlag. Dabei erwärmt sich die Lösung bis zum Sieden des Aethers, so dass Kühlung mit Eiswasser notwendig ist. Zur Beendigung der Reaktion lässt man einige Zeit stehen und filtriert den weissen Niederschlag ab. Derselbe erweist sich als ein Gemisch von salzsaurem Aethylenphenylhydrazin mit der

gesuchten Verbindung. Ersteres entsteht durch Einwirkung von Salzsäure, die bei der Reaktion frei wird, auf Aethylenphenylhydrazin. Es wird durch mehrmaliges Auswaschen des Gemisches mit warmem Wasser entfernt. Das zurückbleibende Carbonylhydrazid wird auf dem Tonteller getrocknet und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Es scheidet sich daraus in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln ab, die bei 199—200° C. schmelzen.

Das Carbonylhydrazid ist unlöslich in Aether und Petroläther, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

0,0988 gr Substanz lieferten 18,1 ccm feuchten Stickstoff von 16° C. und 748 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,90 %	21,01 %

Bemerkenswert ist die leichte Kristallisierbarkeit des Aethylendiphenylcarbonylhydrazids, trotz des komplizierten Baues seines siebengliedrigen Ringes, welcher vier Atome Stickstoff enthält. So kann das aus Aethylenphenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid beim Schmelzen erhaltene Succinylaethylenphenylhydrazin von der Formel:

$$(C_2H_4 < \begin{matrix} N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO \\ N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO \end{matrix} > C_2H_4$$

und das aus Oxalsäure und Aethylenphenylhydrazin entstandene Oxalylaethylenphenylhydrazin:

$$C_2H_4 \begin{matrix} \diagup N\cdot C_6H_5\cdot NH\cdot CO \\ \diagdown N\cdot C_6H_5\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$$

nicht in kristallisierter Form erhalten werden, sondern dieselben bilden amorphe Pulver.

Einwirkung von Methyljodid und von Benzylchlorid.

Durch Erhitzen von α-Aethylphenylhydrazin mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler erhielten *Michaelis* und *Philips**) unter Addition von CH_3J eine Azoniumverbindung von der Formel:

$$C_6H_5N(CH_3J)(C_2H_5)\cdot NH_2$$

Es war nun zu erwarten, dass Jodmethyl auf Aethylenphenylhydrazin ähnlich einwirken werde.

Die Reaktion wurde wegen der Flüchtigkeit des Jodmethyls im geschlossenen Rohr ausgeführt. Die berechnete Menge Aethylenphenylhydrazin (1 Mol.) wurde mit Jodmethyl (2 Mol.) im Schiessrohre drei Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Rohres zeigte sich nachher teerähnlich, von zäher Konsistenz. Derselbe wurde mit warmem Wasser ausgezogen, aus dem nach dem Erkalten kleine, farblose Nädelchen in Warzen auskristallisierten. Eine Halogenbestimmung ergab, dass dieselben aus jodwasserstoffsaurem Aethylenphenylhydrazin bestanden. Aus dem Rückstande liess sich durch Behandeln mit Lösungsmitteln kein einheitlicher Körper isolieren. Ein gleiches Verhalten wurde bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylenphenylhydrazin beobachtet. Die beiden Körper wurden in wasserfreiem Benzol längere Zeit auf Siedetemperatur des letzteren erhitzt. Aus der Lösung kristallisierten nach dem Erkalten kleine Nädelchen, die sich in heissem Wasser leicht lösten. Dieselben erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und die demselben vorangehende Schwärzung als chlorwasserstoffsaures Aethylenphenylhydrazin. Das Aethylenphenylhydrazin weicht also im Verhalten gegen Jodmethyl und Benzylchlorid wesentlich von den α-Alkylphenylhydrazinen ab.

---

*) Ann. d. Chem. 252, 274.

Einwirkung von Pikrylchlorid und α-Dinitrochlorbenzol auf Aethylenphenylhydrazin.

Durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin erhielt *E. Fischer* das Trinitrohydrazobenzol

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3,$$

welches durch gelbes Quecksilberoxyd in die entsprechende Azoverbindung überging. *Willgerodt* und *Ferko* zeigten, dass α-Dinitrochlorbenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4$) mit Phenylhydrazin das Dinitrohydrazobenzol $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ lieferte, während mit *Laubenheimer*'schem α-Dinitrochlorbenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$) ein Mononitrochlorhydrazobenzol $C_6H_5NH \cdot NH—C_6H_3Cl \cdot NO_2$ entstand.

Ilmer untersuchte die Einwirkung von Pikrylchlorid und α-Dinitrochlorbenzol auf Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylphenylhydrazin und erhielt auf diese Weise eine Reihe von Trinitro- und Dinitroderivaten von Hydrazoverbindungen, in denen ein Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Alkyl ersetzt war.

So entstand z. B. aus Isopropylphenylhydrazin und Pikrylchlorid das Trinitrohydrazoisopropylphenylhydrazin: $C_6H_5N(C_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, welches durch gelbes Quecksilberoxyd keine Azoverbindung mehr lieferte. Dasselbe besitzt saure Eigenschaften und löst sich in wässrigem Alkali, wird aber durch Salzsäure wieder gefällt. Wie Pikrylchlorid wirkt α-Dinitrochlorbenzol unter Bildung von Dinitroverbindungen, die jedoch in wässrigem Alkali nicht mehr löslich sind. Dagegen wirkt *Laubenheimer*'sches Dinitrochlorbenzol nicht mehr auf diese Alkylphenylhydrazine, so dass die dem Mononitrochlorhydrazobenzol entsprechende Mononitroverbindung nicht dargestellt werden kann.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Pikrylchlorid und die Dinitrochlorbenzole wurde von mir auf das Aethylenphenylhydrazin ausgedehnt und lieferte zum Teil wohl charakterisierte Verbindungen.

1. Einwirkung von Pikrylchlorid auf Aethylenphenylhydrazin.

Aethylendiphenyldipikrazid.

$$C_2H_4 < \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \cdot NH - C_6H_2(NO_2)_3 \\ N \cdot C_6H_5 \cdot NH - C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}$$

Das Pikrylchlorid, welches sich in seinem Verhalten den Säurechloriden nähert, bildet mit Aethylenphenylhydrazin unter Austritt von HCl gut charakterisierte Verbindungen.

Das Dipikrazid wird erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Aethylenphenylhydrazin (1 Mol.) eine alkoholische Lösung von Pikrylchlorid (2 Mol.) in der Kälte allmählich zufliessen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort kirschrot und nach kurzer Zeit fällt die gesuchte Verbindung in Form eines roten, schweren Pulvers aus. War die Lösung warm, so erhält man die Verbindung als zähe, klebrige, rote Masse, die jedoch beim Uebergiessen mit Aether sofort fest wird. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht jedoch in Essigäther und Eisessig. Sie wird am besten aus heissem Essigäther umkristallisiert, woraus sie nach dem Erkalten in Form eines ziegelroten, kristallinischen Pulvers erscheint. Sie schmilzt bei 202,5° C. unter Schwärzung und Aufschäumen.

0,1847 gr Substanz lieferten 34,2 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Druck und 24° C.

	Berechnet:	Gefunden:
N	21,08 %	20,82 %

Infolge des acidifizierenden Einflusses der sechs eingetretenen Nitro-Gruppen hat das Aethylendiphenyldipikrazid saure Eigenschaften und löst sich infolgedessen schon in der Kälte in wässriger Natronlauge mit braunschwarzer Farbe. Durch Essigsäurezusatz bis zur sauren Reaktion fällt es unverändert als gelbroter, flockiger Niederschlag wieder aus. Das Aethylendiphenyldipikrazid ist weit beständiger als das von *E. Fischer* dargestellte Aethylphenyl-

pikrazid $C_6H_5N\cdot(C_2H_5)NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Während letzteres beim Erhitzen unter Flammenerscheinung verpufft, kann ersteres ruhig erhitzt werden. Beim Schmelzen zersetzt es sich unter Schwärzung und Gasentwickelung.

Die bei den Harnstoffabkömmlingen des Aethylenphenylhydrazins vergeblich gemachten Versuche, ein Monoderivat zu erhalten, indem nur eine Amidgruppe ersetzt ist, wurden auch beim Einwirken von Pikrylchlorid wiederholt. Hier trat jedoch das salzsaure Salz einer Monoverbindung infolge einer sekundären Reaktion bei der Darstellung des Aethylendiphenyldipikrazids auf. Die dabei freiwerdende Salzsäure wirkt gleichzeitig mit Pikrylchlorid auf ein Molekül Aethylenphenylhydrazin ein, unter Bildung des salzsauren Salzes eines Monopikrazids von der Formel:

$$C_2H_4<\begin{matrix}N'\cdot C_6H_5\cdot NH-C_6H_2(NO_2)_3\\ N\cdot C_6H_5\cdot NH_2HCl\end{matrix}$$

Dasselbe ist in Alkohol leichter löslich, wie das Aethylendiphenyldipikrazid und scheidet sich aus der Mutterlauge des letzteren beim Concentrieren in Form schöner, dicker, orangerot gefärbter Kristalle ab. Daneben wurde das Auftreten einer geringen Menge salzsauren Aethylenphenylhydrazins beobachtet. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig. Sie wird am besten aus heissem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 165–166° C. unter Zersetzung und Aufschäumen.

Um das Monopikrazid allein darzustellen wurden die Mengenverhältnisse variiert, allein es fiel immer erst das Dipikrazid aus, und aus der Mutterlauge kristallisierte dann das Monopikrazid. Wurde die Verbindung im Probierglas erwärmt, so schlug sich an den Wänden desselben ein Anflug von Thau nieder, der auf Kristallwassergehalt deutete. Auch stimmten die ausgeführten Halogen- und Stickstoffbestimmungen nicht auf die obige Formel. Um den Kristallwassergehalt zu bestimmen wurde eine abgewogene, fein gepulverte Menge der frisch umkristallisierten Substanz in

einem Wägegläschen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Paraffinbade auf 110° C. erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr beobachtet wurde.

0.2923 gr Substanz lieferten 0,2497 gr kristallwasserfreie Substanz.

Es ergiebt dies ein Prozentgehalt von 14,57% H_2O, woraus sich $4^1/_2$ Mol. Kristallwasser berechnen. Auf die kristallwasserhaltige Substanz berechnet ergaben sich für die Chlor- und Stickstoffbestimmung gut stimmende Resultate.

0.1368 gr Substanz lieferten 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 773 mm Druck,

0,4404 gr Substanz lieferten 0,1046 gr AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,09 %	17,07 %
Cl	6,19 %	5,90 %
H_2O ($4^1/_2$ Mol.)	14,69 %	14,57 %

Die Kristalle geben an der Luft nach kurzer Zeit Kristallwasser ab und verlieren dadurch ihr glänzendes Aussehen.

Da die Verbindung einesteils ein Monopikrazid, andererseits ein salzsaures Aethylenphenylhydrazin darstellt, welch letzteres durch wässrige Alkalien in die freie Base übergeht, so lag es nahe, auf ähnliche Weise dieses salzsaure Salz zu zersetzen, und auf diese Weise ein Monopikrylaethylenphenylhydrazin darzustellen, welches eine freie Amidgruppe enthält, und infolge dessen sowohl Salze, wie auch Kondensationsprodukte zu geben versprach.

Es wurde derart verfahren, dass in die alkoholische, verdünnte Lösung des salzsauren Salzes die genau abgewogene, berechnete Menge Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung unter fortwährendem Umrühren langsam hinzugetropft wurde. Jeder Tropfen des alkoholischen Alkalis erzeugte beim Einfallen in die Lösung einen braunschwarzen Fleck, der beim Umrühren wieder verschwand. Die freie Base fiel während dieser Operation zum grössten Teil in Form eines roten Niederschlags aus, und war nach kurzer Zeit vollständig abgeschieden.

Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Petroläther, leicht dagegen in heissem Essigäther, und wird zu ihrer Reinigung am besten aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther umkristallisiert. Man erhält sie daraus als rotbraunes, kristallinisches Pulver, welches bei 152° C. schmilzt. Die Analyse ergab auf die Formel

$$C_2H_4 \begin{cases} NC_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \\ NC_6H_5 \cdot NH_2 \end{cases}$$

stimmende Zahlen.

0,1303 gr Substanz lieferten 23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 777 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	21,63 %	21,87 %

Schwefelsaures Salz.

$$C_2H_4 \begin{cases} NC_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \\ NC_6H_5 \cdot NH_3 \cdot HSO_4 \end{cases}$$

Zu der concentrierten alkoholischen Lösung der Base wurden einige Tropfen concentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf sich die rote Lösung gelb färbte. Nach kurzem Stehen kristallisierte das schwefelsaure Salz in Form kleiner, gelber Nädelchen aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden.

Nach dem Trocknen auf dem Tonteller erhält man das Salz in Form einer blättrigen, schön goldglänzenden Masse. Es schmilzt bei 127—128° C.

0,3001 gr Substanz lieferten 0,1231 gr $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	5,81 %	5,66 %

Die Analyse ergab, dass sich das saure Salz gebildet hatte.

Salpetersaures Salz.

$$C_2H_4 \begin{cases} NC_6H_5 \cdot NH - C_6H_2(NO_2)_3 \\ NC_6H_5 \cdot NH_3 \cdot NO_3 \end{cases}$$

Das salpetersaure Salz entsteht in ähnlicher Weise, wie das schwefelsaure. Man lässt zu der concentrierten Lösung der Base in Alkohol einige Tropfen concentrierte

Salpetersäure in der Wärme zufliessen. Aus der Lösung kristallisiert das salpetersaure Salz in Form kleiner, gelbroter Nädelchen, die durch Umkristallisieren aus Alkohol analysenrein erhalten werden. Schmelzpunkt 120—121° C.

0,133 gr Substanz lieferten 24,4 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 769 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	21,71 %	21,94 %

Da das Aethylenphenylhydrazin mit Säureanhydriden und Aldehyden sich leicht condensiert, so liess sich eine gleiche Einwirkung auch auf das Monopikrazid erwarten. Als dazu am geeignetsten wurden von erster Klasse das Essigsäureanhydrid und von letzterer der Benzaldehyd gewählt. In beiden Reagenzien löste sich die Base auf, allein es zeigte sich, dass selbst bei längerer Einwirkung in der Wärme kein Condensationsprodukt entsteht, indem nach Abdunsten der Lösung eine glasige, rote Masse zurückbleibt, die sich als unverändertes Monopikrazid auswies. Es scheint demnach, dass durch den acidifizierenden Einfluss der negativen Nitrogruppen die Basizität der benachbarten Amidgruppe so herabgemindert ist, dass die Base wohl mit starken Mineralsäuren Salze zu bilden vermag, sich jedoch nicht mehr mit Säureanhydriden und Aldehyden condensiert, die mit Aethylenphenylhydrazin gut charakterisierte Verbindungen liefern.

---

2. Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Aethylenphenylhydrazin.

Wie gezeigt wurde wirkt Pikrylchlorid auf das Aethylenphenylhydrazin leicht ein. Um nun das Verhalten einfach chlorierter Nitrobenzole weiter zu studieren, wurde zunächst *Laubenheimer*'sches 4 . Chlor — 1,2 — Dinitrobenzol angewendet. Dasselbe wurde durch Nitrieren vom m-Chlornitrobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure gewonnen. Die berechnete Menge des *Laubenheimer*'schen Dinitrochlorbenzols (2 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit einer alkoho-

lischen Lösung von Aethylenphenylhydrazin (1 Mol.) zusammengebracht. Die Lösung färbte sich kirschrot und hinterliess beim Verdunsten des Alkohols ein rotes Oel, aus dem ein einheitlicher Körper nicht dargestellt werden konnte.

Anstatt des *Laubenheimer*'schen Salzes wurde nun *Jungfleisch*'sches 4 — Chlor, — 1,3 — Dinitrobenzol verwendet, das durch Nitrieren von p-Chlornitrobenzol entsteht. Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie oben. Beim Zusammentreffen der Lösungen von α-Chlordinitrobenzol und Aethylenphenylhydrazin entstand eine dunkelrote Färbung. Aus der Lösung kristallisierten nach kurzer Zeit kleine Nädelchen von chokoladebrauner Farbe, die beim Trocknen verfilzten. Der Schmelzpunkt, sowie eine ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigten jedoch, dass es unverändertes α-Dinitrochlorbenzol war, das durch eine geringe Menge eines roten Oeles gefärbt war, welches beim Lösen der Nadeln in Benzol zurückblieb.

Um nun eine stärkere Einwirkung zu veranlassen, wurden beide Körper im Schiessrohr bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Benzol in dem Wasserbade drei Stunden lang erhitzt. Der Inhalt des Rohres war nachher rot gefärbt. Derselbe wurde mit organischen Lösungsmitteln behandelt, wobei er vollständig in Lösung ging. Aus denselben kristallisierte unverändertes α-Dinitrochlorbenzol, während nach dem Abdampfen der Mutterlauge ein dunkelrotes Oel zurückblieb, in dem der gesuchte Körper nicht enthalten war.

Das Scheitern dieser Versuche ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass in dem α-Dinitrochlorbenzol, entsprechend der geringeren Anzahl Nitrogruppen das Chloratom nicht mehr so leicht austauschbar ist, wie im Pikrylchlorid. Infolgedessen wird das Amidwasserstoffatom des Aethylenphenylhydrazins nicht mehr substituiert, sondern das ziemlich leicht zersetzliche Aethylenphenylhydrazin unter Bildung eines roten Oeles völlig zerstört.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn *Prof. Dr. A. Michaelis* im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle diesem, meinem hochverehrten Lehrer, meinen Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit hat zuteil werden lassen.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn *Geheimrat Prof. Dr. C. Engler* für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.